

**※ 1.** 

2/19/1 06911919 \*\*Image available\*\* BATH AGENT

Pub. No. 2001-139455 A ]

Published: May 22, 2001 (20010522)

Inventor: TANAKA NORIHIRO

SATO HIROTAKA TANAKA SHIGEYOSHI KATAYAMA ATSUSHI HIRAYAMA RYOICHI

Applicant: KAO CORP

Application No.: 11-320782 [JP 99320782]

Filed: November 11, 1999 (19991111)

International Class: A61K-007/50; A61K-031/22; A61P-017/16

## **ABSTRACT**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bath agent which has excellent smell persistence improving the property of the skin.

SOLUTION: This bath a gent containing a betaine ester represented by the formula (D (R1, or an alkyl or alkenyl which may have one or more substituents; Y is an alkylene which may substituents; R is a group obtained by removing one OH group from an alcoholic perfume has groups in the molecule; A is an anion).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-139455 (P2001-139455A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート\*(参考)

A61K 7/50

A 6 1 K 7/50

4C083

31/22

31/22

4C206

A61P 17/16

A 6 1 P 17/16

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-320782

(71)出願人 000000918 花王株式会社

(22)出願日

平成11年11月11日(1999.11.11)

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 田中 規弘

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会

社研究所内

(72)発明者 佐藤 広隆

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会

社研究所内

(74)代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 入浴剤

(57)【要約】

【解決手段】 式(1)

【化1】

$$\begin{bmatrix} R^1 & 0 \\ R^2 & + N - Y & 0 \\ R^3 & 0 \end{bmatrix} A^- \qquad (1)$$

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、H又は置換基を有していても良いアルキル基若しくはアルケニル基を示し、Yは置換基を有しても良いアルキレン基を示し、Rは分子内に1以上のOHを有するアルコール系香料から1つのOHを除いた基を示し、A<sup>-</sup>は陰イオンを示す)で表わされるベタインエステル類を含有する入浴剤。

【効果】 香りの持続性に優れ、しかも肌質改善効果が 得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】

$$\begin{bmatrix} R^1 & 0 \\ R^2 \xrightarrow{+} N - Y & 0 \\ R^3 & 0 \end{bmatrix} A^- \qquad (1)$$

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  は同一又は異なって、水素 原子又は置換基を有していても良いアルキル基若しくは 10 有していても良い炭素数 1 ~4 のアルキレン基を示し、 アルケニル基を示し、Yは置換基を有していても良いア ルキレン基を示し、 R は分子内に 1 以上の水酸基を有す るアルコール系香料から1つの水酸基を除いた基を示 し、A は陰イオンを示す)で表わされるベタインエス テル類を含有する入浴剤。

【請求項2】 ベタインエステル類が、一般式(2)

$$\begin{bmatrix}
0 & R^1 & R^2 & 0 \\
R^6 & R^7 &$$

(式中、 $R^7$  は水素原子又はメチル基を示し、xは1又 は2を示し、yは0~10の数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、R $^6$  、R及び $A^-$  は前記と同じ意味を示す)で表わされる ものである請求項1記載の入浴剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、香りの持続性に優 れ、同時に肌質改善効果が得られる入浴剤に関する。

## [0002]

【従来の技術】入浴剤には、入浴時の気分を落ち着かせ たり、気分を楽しくさせる目的で、香料が配合されてい るが、揮発性が高いため、浴湯に投入するとすぐに揮散 してしまい、香りを持続させることは困難であった。こ のため、香料を水溶性高分子でマイクロカプセル化し、 水中でカプセル壁を徐々に溶解、崩壊させて香りを徐放 化する方法や、シクロデキストリンで香料分子を包接化 して揮散を遅らせる方法等が検討されてきた(例えば特 公昭50-63126号等)。しかし、これらの方法でも、香り を十分に持続させることは困難であった。また、香料前 40 駆体とそれを分解する酵素を配合して、香りを持続させ る入浴剤も提案されている(特開平8-188529号)が、こ の方法は高価であったり、用いた酵素により、肌が乾燥 肌や敏感肌になる場合があるという問題があった。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、香り の持続性に優れ、しかも肌質改善効果が得られる入浴剤 を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、香料前駆 50

\*【化2】

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$  及び $R^6$  は同一又は異なって、水素 原子又は置換基を有していても良い炭素数1~30のア ルキル基若しくはアルケニル基を示し、Y<sup>1</sup> は置換基を Zは平均付加モル数1~10のオキシアルキレン基を有 していても良い炭素数1~30のアルキレン基を示し、 R及びA は前記と同じ意味を示す)で表わされるもの である請求項1記載の入浴剤。

【請求項3】 ベタインエステル類が、一般式(3) 【化3】

体物質として、特定のベタインエステル類を用いれば、 香りが持続するとともに、肌質改善効果に優れた入浴剤 が得られることを見出した。

【0005】本発明は、一般式(1)

[0006]

【化4】

$$\begin{bmatrix} R^{1} & 0 \\ R^{2} & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} A^{-}$$
 (1)

【0007】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  は同一又は異 なって、水素原子又は置換基を有していても良いアルキ ル基若しくはアルケニル基を示し、Yは置換基を有して いても良いアルキレン基を示し、Rは分子内に1以上の 水酸基を有するアルコール系香料から1 つの水酸基を除 いた基を示し、A‐は陰イオンを示す)で表わされるべ タインエステル類を含有する入浴剤を提供するものであ る。

[0008]

【発明の実施の形態】本発明で用いるベタインエステル 類は、前記一般式 (1) で表わされるものであり、式 中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  で示されるもののうち、置換基 を有していても良いアルキル基又はアルケニル基として は、炭素数1~30のアルキル基又はアルケニル基が好 ましく、特に炭素数1~6のアルキル基又は-Z-NH -CO-R<sup>6</sup> (Zは平均付加モル数1~10のオキシア ルキレン基を有していても良い炭素数1~30のアルキ レン基を示し、R<sup>6</sup> は水素原子又は置換基を有していて

も良い炭素数1~30のアルキル基又はアルケニル基を 示す)が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アシルア ミノプロピル基等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  と しては、いずれか1つが $-Z-NH-CO-R^6$  であ り、残余が炭素数1~6のアルキル基であるのが好まし

【0009】Yとしては、炭素数1~4のアルキレン 基、特にメチレン基、エチレン基が好ましい。

【0010】Rで示されるアルコール系香料から1つの 10 水酸基を除いた基としては、例えば青葉アルコール、3 ーオクテノール、9ーデセノール、リナロール、ゲラニ オール、ネロール、シトロネロール、ロジノール、ジメ チルオクタノール、ヒドロキシシトロネロール、テトラ ヒドロリナロール、ラバンジュロール、ムゴール、ミル セノール、テルピネオール、1-メントール、ボルネオ ール、イソプレゴール、テトラヒドロムゴール、ボルニ ルメトキシシクロヘキサノール、ノポール、ファルネソ ール、ネロリドール、サンタロール、サンダロール、セ ドロール、ベチベロール、パチュリアルコール、ベンジ  $\nu$ アルコール、 $\beta$  - フェニルエチルアルコール、 $\gamma$  - フ ェニルプロピルアルコール、シンナミックアルコール、 アニスアルコール、αーアミルシンナミックアルコー ル、ジメチルベンジルカルビノール、メチルフェニルカ ルビノール、ジメチルフェニルカルビノール、3-メチ ルー5-フェニルペンタノール、4-イソプロピルシク ロヘキシルメタノール、1-(4-イソプロピルシクロ\*

\*ヘキシル)エタノール、バニリン等のアルコール系香料 に由来する基が挙げられる。

【0011】A で示される陰イオンとしては、例えば ヨウ素イオン、塩素イオン、臭素イオン等のハロゲンイ オン;硫酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、 炭酸イオン、炭酸水素イオン、シュウ酸イオン、ギ酸イ オン、酢酸イオン、クエン酸イオン、リンゴ酸イオン、 ピルビン酸イオン等が挙げられる。

【0012】ベタインエステル類(1)としては、一般 式(2)で表されるものが好ましく、特に一般式(3) で表わされるものが好ましい。

[0013]

【化5】 R6 H-Z-N-Y1 OR A-

【0014】 (式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は同一又は異 なって、水素原子又は置換基を有していても良い炭素数 1~30のアルキル基若しくはアルケニル基を示し、Y 1 は置換基を有していても良い炭素数1~4のアルキレ ン基を示し、乙は平均付加モル数1~10のオキシアル キレン基を有していても良い炭素数1~30のアルキレ ン基を示し、R及びA<sup>-</sup> は前記と同じ意味を示す)

[0015]

【化6】

$$\begin{bmatrix} 0 & R^1 & R^2 & 0 \\ R^0 & N & 1 & 1 \\ R^7 &$$

【0016】(式中、 $R^7$  は水素原子又はメチル基を示 し、xは1又は2を示し、yは0~10の数を示し、R  $^{1}$  、 $R^{2}$  、 $R^{6}$  、R及び $A^{-}$  は前記と同じ意味を示す) 【0017】ベタインエステル(1)は、例えば特公昭 46-33950号公報に記載されている方法に従い、 一般式(4)で表わされるアミンと、一般式(5)で表 わされるエステルとを反応させ、更に、所望により酸と 反応させることにより、製造できる。

[0018]

【化7】

【0019】(式中、Xはハロゲン原子を示し、 $R^1$ 、 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Y及びRは前記と同じ意味を示す) なお、ここで用いられるエステル (5) は、例えば実験 化学講座第4版(日本化学会編、丸善)第43~53頁

を反応させて、製造できる。また、陰イオンをハロゲン イオン以外のイオンに変換するには、前記の陰イオンに 対応する酸を反応させれば良い。

【0020】このようなベタインエステル類(1)は、 1種以上を用いることができ、全組成中に0.001~ 95重量%、特に0.01~50重量%、更に0.1~ 10重量%配合するのが、香りの強さが適切となるので 40 好ましい。なお、ベタインエステル類(1)を入浴剤に 配合する際には、そのまま配合しても良いし、水溶性高 分子等で造粒して粒子状にして配合することもできる。

【0021】本発明の入浴剤には、更に通常の入浴剤に 用いられる成分、例えば保湿剤、酵素剤、結合剤、崩壊 剤、発泡剤、分散剤、色素剤、芳香剤、界面活性剤、緩 衝剤、安定化剤、 p H調整剤、薬効成分(温泉成分等) などを、適宜配合できる。

【0022】本発明の入浴剤は、通常の方法により製造 でき、液状、ゼリー状、粉末、顆粒、カプセル、錠剤等 に記載の方法に従い、対応するカルボン酸とアルコール 50 の種々の剤型とすることができる。液体入浴剤とする場

10

合には、 $pH2\sim7$ 、特に $pH4\sim6$ . 5に調整するの が好ましい。pHの調整は、常法により、例えばグルコ ン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、フマル酸、マレイン 酸、コハク酸、アジピン酸、リンゴ酸、アスコルビン 酸、グルコン酸ラクトン、酢酸等の有機酸;塩酸、リン 酸等の無機酸を用いて行なえば良い。入浴剤の剤型とし ては、散剤、顆粒剤、カプセル、錠剤、発泡錠が、簡便 性の点で特に好ましい。また、本発明の入浴剤は、例え ばアルミ製ポリエチレンコーティングした袋や、ポリエ チレン容器等に密封するのが、取り扱い上便利である。 【0023】本発明の入浴剤の1回あたりの使用量は、 その剤型や、配合する有効成分の種類や濃度、浴湯温度 等により適宜選択され、特に制限されないが、通常20 0Lの浴湯あたり約5~200g、特に約20~100 g程度が好ましい。

### [0024]

【発明の効果】本発明の入浴剤は、香料前駆体であるべ タインエステル類(1)が、水により加水分解を受けて 香料が徐々に放出されるため、香りの持続性に優れると ともに、乾燥肌や敏感肌の肌質を改善する効果が得られ 20 るものである。

[0025]

## 【実施例】参考例1

N-(2-ゲラニロキシ-2-オキソーエチル)-N, N-iジメチルーN-[(3-iカクタノイルアミノ)ープ ロピル] アンモニウムクロライド (ベタインエステル 1)の製造:クロロ酢酸ゲラニルエステル 23.1g (0. 1 mol) と、N, N-ジメチル-N-(3-オク タノイルアミノプロピル) アミン 22.8g(0.1 mol)を50mLのジエチルエーテル中、48時間室温で 攪拌した。溶媒を減圧留去し、ベタインエステル1を4 5 g 得た(収率 9 9 %)。

[0026] 【化8】

H<sub>3</sub>C 
$$\stackrel{\text{H}}{\longrightarrow}$$
  $\stackrel{\text{H}}{\longrightarrow}$   $\stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow}$   $\stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow}$   $\stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow}$ 

(ペタインエステル1)

## 【0027】参考例2

N-(2-)N, N-ジメチル-N-[(3-ラウロイルアミノ)-プロピル] アンモニウムクロライド (ベタインエステル 2) の製造:クロロ酢酸シトロネリルエステル 13. 8 g (0.06 mol) と、N, NージメチルーNー (3 -ラウロイルアミノプロピル) アミン 16.6g (0.06mol) を50mLのジエチルエーテル中、48

テル2を28 g待に (収率96%)。

[0028]

【化9】

$$\begin{array}{c} C \mathcal{L}^{-} \\ H_{3}C \\ \hline \\ H_{3}C \\ \hline \\ CH_{3} \\ \end{array}$$

(ベタインエステル2)

## 【0029】参考例3

N-(2-シトロネロキシ-2-オキソーエチル)-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド (ベタ インエステル3)の製造:クロロ酢酸シトロネリルエス テル 8g(0.03mol)と、トリメチルアミン 9 g (0. 15mol) を50mLのトルエン中、-5℃で4 8時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ベタインエステル 3を9 g 得た(収率 9 4 %)。

[0030]

【化10】

(ベタインエステル3)

## 【0031】 実施例1

表1に示す組成の入浴剤(発泡錠)を常法により製造 し、香りの持続性及び肌質改善効果を評価した。結果を 表1に併せて示す。

## 【0032】 (評価方法)

(1) 香りの持続性:10名のパネラーにより、各入浴 剤を150Lの浴湯に溶解し、溶解直後の香りの強さを 「3」としたとき、1時間経過後の香りの強さを相対評 価した。結果は以下の基準により、10名の平均値とし て示した。

5;強い。

4;やや強い。

3;初期と同等。

2; やや弱い。

1;弱い。

0;匂わない。

【0033】(2)肌質改善効果:肌が敏感であるとい う自覚のある女性(20~30歳)10名のパネラーに より、各入浴剤を家庭用浴槽(40℃、150~200 L) に溶解させ、10分間の入浴を1日1回、1ヶ月間 行なった。1ヶ月後、日常の生活の中での肌荒れやかさ つきの起こりやすさを、各入浴剤使用前と比較し、以下 時間室温で攪拌した。溶媒を減圧留去し、ベタインエス 50 の基準で評価した。結果を10名の平均値として示し

7

た。

5;使用前より著しく肌荒れやかさつきが起こりにく

V١

4;使用前よりかなり肌荒れやかさつきが起こりにく

٧١<sub>°</sub>

3;使用前よりやや肌荒れやかさつきが起こりにくい。

2;使用前とあまり変わらず、肌荒れやかさつきが時々\*

\*起こる。

1;使用前とあまり変わらず、肌荒れやかさつきが良く起こる。

○;使用前より肌荒れやかさつきが起こりやすくなった。

[0034]

【表1】

成分(重量%)	実 施 例					比	較	例	
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
	25 25 40 5 3.5 1 - 0.5 - 微數 100 \$50g	25 25 40 5 3.5 1 - 0.5 微量 100 第50g	25 25 40 5 3.5 1 0.5 <b>海</b> 100 <b>範</b> 刺 50g	70 25 - 3.5 1 - 0.5 - (0.5 100 粉末 20g	25 25 40 5 3.5 - 1.5 - 数量 100 蛇約 50g	25 25 40 5 3.5 - - 1.5 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	25 25 40 5 3.5 - 1.5 - (被) 50g	70 25 	25 25 40 5 3.5 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -
香りの持続性	4.5	4. 6	4_4	4.6	2.3	2.1	2.2	2. 3	2.1
<b>肌質改善効果</b>	4.6	4.5	4.5	4.5	2.1	2.2	2.0	2. 2	3.1

【0035】表1より、ベタインエステル(1)を含有する入浴剤はいずれも、適度な香りが持続し、かつ肌質改善効果に優れていることが分かる。これに対し、アル

コール系香料を単に配合した入浴剤では、香りが持続せず、肌質を改善することもできなかった。

## フロントページの続き

(72)発明者 田中 成佳

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研

究所内

(72)発明者 片山 敦

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会

社研究所内

(72)発明者 平山 良一

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4C083 AB312 AC092 AC292 AC711

AC712 AD042 AD242 BB51 CC25 DD15 EE12 EE41

4C206 AA02 GA03 MA01 MA04 MA83

NA14 ZA89